

009275765

WPI Acc No: 1992-403176/ 199249

XRAM Acc No: C92-178963

**Barium titanate single crystal prepn. - involves joining and heating
barium titanate seed crystal and polycrystalline barium titanate and
growing a single crystal through a solid phase reaction**

Patent Assignee: NGK INSULATORS LTD (NIGA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4300296	A	19921023	JP 9187522	A	19910327	199249 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9187522 A 19910327

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4300296	A		3	C30B-029/32	

Abstract (Basic): JP 4300296 A

Large single crystal of barium titanate with good characteristics is prepd. in a short mfg. time at a low cost. A barium titanate seed crystal and polycrystalline barium titanate are joined and heated, and a single crystal is grown through a solid phase reaction.

Pref. TiO₂ and BaCO₃ are wet-blended to give the BaTiO₃ compsn. and dried, calcined at 1100 deg.C for 3 hrs., crushed and then preformed and recalcined at 1320 deg.C. The calcinate was cut into a piece of 5mm x 5 mm x 5 mm dimensions for the polycrystalline sample. A monocrystalline piece 5mm x 5mm x 0.3mm in dimensions was prepd. separately through a flux method followed by cutting. The joining surfaces of the mono- and polycrystalline pieces were polished to a max. roughness of 0.05 microns and 1 N HNO₃ was applied over the polished surfaces. After joining, the monocrystalline growth was effected at 1370 deg.C taking 10 hrs., and the polycrystalline piece turned transparent to 4mm depth from the joining surface. When TiCl₄ and BaCl₂ were used in aq. soln. and pptd. with oxalic acid for the starting material, 100% monocrystallisation was achieved under the same conditio

Dwg.0/0

Title Terms: BARIUM; TITANATE; SINGLE; CRYSTAL; PREPARATION; JOIN; HEAT;
BARIUM; TITANATE; SEED; CRYSTAL; POLYCRYSTALLINE; BARIUM; TITANATE; GROW;
SINGLE; CRYSTAL; THROUGH; SOLID; PHASE; REACT

Derwent Class: J04; L03

International Patent Class (Main): C30B-029/32

International Patent Class (Additional): C30B-001/02

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): J04-A04; L02-A09

Derwent Registry Numbers: 1152-U; 1311-S; 1686-S; 1724-U; 1912-S; 1966-S

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-300296

(43) 公開日 平成4年(1992)10月23日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/32		C 7821-4G		
1/02		9151-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願平3-87522	(71) 出願人	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市長穂区須田町2番56号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月27日	(72) 発明者	浅井 恵美 愛知県名古屋市長穂区豊田二丁目4番8号
		(72) 発明者	今枝 美能留 愛知県名古屋市長穂区岳見町1丁目34番地 日本碍子岳見寮
		(74) 代理人	弁理士 長谷 照一

(54) 【発明の名称】 チタン酸バリウムの単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 チタン酸バリウムの良好な特性の大きな単結晶を廉価で、かつ短時間に製造する。

【構成】 チタン酸バリウムの単結晶の製造方法であり、チタン酸バリウムの多結晶にチタン酸バリウムの単結晶を種結晶として接合して加熱し、前記多結晶から固相反応により単結晶を育成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン酸バリウムの単結晶の製造方法であり、チタン酸バリウムの多結晶にチタン酸バリウムの単結晶を種結晶として接合して加熱し、前記多結晶から固相反応により単結晶を育成することを特徴とするチタン酸バリウムの単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はチタン酸バリウムの単結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 チタン酸バリウムの単結晶は光通信、情報処理に使用される非線形光学結晶体であり、高解像度画像処理、実時間ホログラム、レーザ共振器等に適用できる位相共役波発生媒体としての用途に期待できる材料である。しかし、チタン酸バリウムの単結晶として有効な正方晶のチタン酸バリウムにおいては相図が示すように溶液から直接単結晶化して得ることができないため、従来 KF 、 $BaCl_2$ を融剤としたフラックス法、 TiO_2 リッチの融液を利用したトップシールドソリューショングロース法(TSSG法)によってチタン酸バリウムの単結晶を育成しているのが実状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記した従来のチタン酸バリウムの単結晶の製造方法において、フラックス法を採用する場合にはチタン酸バリウムの単結晶はバクフライ型といわれる小さい単結晶しか得ることができないという問題がある。また、上記したTSSG法を採用する場合には白金坩堝を使用するため製造方法コストが高いとともに、単結晶の育成中での不純物の混入が避けられない。また、当該製造方法においては、原料のロスが多いこと、大きな単結晶が得られないこと、単結晶の育成に時間がかかること等の問題をも含んでいる。従って、本発明の目的は、これらの問題に対処することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明はチタン酸バリウムの単結晶の製造方法であり、チタン酸バリウムの多結晶にチタン酸バリウムの単結晶を種結晶として接合して加熱し、前記多結晶から固相反応により単結晶を育成することを特徴とするものである。

【0005】 本発明における多結晶としては、しゅう酸塩による共沈法によりまたは粉末混合法によりチタン酸バリウムの粉末を調製して通常の粉碎、成形および焼成を行って形成されるものが使用される。上記した焼成時の焼成温度は $1,250^{\circ}C \sim 1,350^{\circ}C$ である。また、本発明における種結晶としては上記した従来の単結晶の製造方法により得られるものが使用される。

【0006】 チタン酸バリウムの多結晶と単結晶との接合に際しては、互いの接合面をダイヤモンド砥石等によ

り好ましくは平滑度 $R_{max}=0.2\mu m$ 以下に研磨で、下記の方法で接合する。

(1) 両結晶の研磨面を何等の処理を施すことなくそのまま接合する。

(2) 結晶を構成する金属元素を含む有機酸または無機酸の塩水溶液を両研磨面に介在させ、両研磨面を接触させて低温加熱して互いに焼き付けて接合する。

(3) 結晶を一部溶解するとき溶液を両研磨面に介在させ、上記したように焼き付けて接合する。

10 【0007】

【発明の作用・効果】 本発明の製造方法においては、チタン酸バリウムの多結晶を構成する微結晶粒子と種結晶である単結晶とが互いに接合する界面において固相反応が発生し、これにより単結晶が多結晶の微結晶粒子を漸次合体して大きく成長することにより大きな単結晶が育成される。この結果、良好な特性の大きなチタン酸バリウム単結晶が製造方法される。

【0008】 しかし、本発明の製造方法を採用すれば、チタン酸バリウムの大きくて良好な特性の単結晶が得られるとともに、白金坩堝を使用することなく通常の電気炉を使用して単結晶を製造することが可能であるため、一度に多数個の単結晶が製造できることとあいまって製造コストが低減されとともに、単結晶の育成中での不純物の混入がなくて均質の単結晶を得ることができる。また、当該製造方法においては、原料のロスが少なく、かつ単結晶の育成に時間にさほど時間がかかることもない。

【0009】 なお、本発明の製造方法においては、使用する多結晶の焼成温度は $1,250^{\circ}C \sim 1,350^{\circ}C$ の範囲であることが好ましく、また単結晶の育成温度は $1,350^{\circ}C \sim 1,400^{\circ}C$ の範囲であることが好ましい。多結晶の焼成温度が $1,250^{\circ}C$ 未満である場合には多結晶が緻密化せず、かつ $1,350^{\circ}C$ を超えると粒成長して単結晶化ができない。また、単結晶の育成温度が $1,350^{\circ}C$ 未満である場合には多結晶の微結晶粒子が単結晶と合体せずに粒成長せず、かつ $1,400^{\circ}C$ を超えると単結晶中に気泡が発生するとともに漸次多くなる。

【0010】

【実施例】 (実施例1) TiO_2 と $BaCO_3$ を $BaTiO_3$ 組成となるように秤量してこれらを湿式混合し、乾燥後 $1,100^{\circ}C$ で3時間仮焼して粉碎するとともにこれを成形して $1,320^{\circ}C$ で焼成した。かかる焼成体を大きさ $5mm \times 5mm \times 5mm$ 角に切断して多結晶の試料とした。また、予めフラックス法にて製造した大きさ $5mm \times 5mm \times 0.3mm$ の $BaTiO_3$ の単結晶を種試料とした。次いで、これら各結晶の接合面をダイヤモンド砥石を用いて綿盤で平滑度 $R_{max}=0.05\mu m$ となるように研磨し、研磨接合面に $1N$ の $EtOH$ を塗布して多結晶の研磨接合面に単結晶の研磨接合面を接合し、これを電気炉中にて窒素雰囲気中 $1,370^{\circ}C$ で10時間熱処理して単結晶の育成を行った。得られた結晶において

3

は、種結晶の接合面から4mmまで単結晶化して透明となった。なお、残りは不透明な多結晶の部分であった。

【0011】（実施例2） TiCl_4 と BaCl_2 を BaTiO_3 組成となるように秤量して水に溶解して混合水溶液とし、これに沈澱剤であるしゅう酸水溶液を接触させて沈澱物を生成させ、この沈澱物を分離して乾燥後1,000℃で3時間仮焼し、粉碎、成形後1,280℃で焼成した。かかる焼成体を実施例1と同様の大きさに切断して多結晶の試料とし、実施例1と同様の種結晶を使用し、かつ同一条件で加熱処理して単結晶の育成を行った。得られた結晶は全

て透明であって、ほぼ100%が単結晶に育成されていた。
【0012】（比較例1）実施例2で得た沈澱物を分離して乾燥後1,000℃で3時間仮焼し、粉碎、成形後1,230℃で焼成した点を除き、実施例2と同様の条件で加熱処理して単結晶の育成を行った。得られた結晶においては、種結晶の接合面から500μmまで単結晶化して透明となったにすぎない。なお、多結晶の部分も100μm程度に粒成長し、単結晶の育成が阻止されていた。

4

【0013】（比較例2）実施例2で得た沈澱物を分離して乾燥後1,000℃で3時間仮焼し、粉碎、成形後1,360℃で焼成した点を除き、実施例2および比較例1と同様の条件で加熱処理して単結晶の育成を行った。得られた結晶においては、上記焼成後にすでに100μmも粒成長していたため単結晶化しなかった。

【0014】（比較例3）原料として BaO と TiO_2 を使用してチョコラスキー法による融液の引き上げによりチタン酸バリウム単結晶の製造を行った。 BaO と TiO_2 を35mol%と65mol%組成となるように280g秤量するとともに白金坩堝に充填して引き上げ装置にセットし、約1,470℃に加熱して溶融し均一な融液とした。その後かかる融液を1,400℃に降温し、白金ホルダーに取り付けられた種となる BaTiO_3 単結晶を溶液に接触させ、60rpmで回転しつつ0.5℃/hrで温度降下させ、かつ0.1mm/hrの速度で種結晶を引き上げた。約140時間、共融温度である1,332℃付近で単結晶を完全に引き上げ、その後50℃/hrで冷却した。得られた単結晶は約25gで、直径35mm、長さ10mmの大きさにすぎなかった。

THIS PAGE BLANK (USPTO)